

PRODUCTION OF CATION EXCHANGE MEMBRANE

Publication number: JP54107889

Publication date: 1979-08-24

Inventor: SADA TOSHIKATSU; NAKAHARA AKIHIKO; BABA HIDEJI; SHIROMIZU MASAKI

Applicant: TOKUYAMA SODA KK

Classification:

- **international:** B01D69/12; B01D69/00; (IPC1-7): C08J5/22

- **European:** B01D69/12D

Application number: JP19780015019 19780214

Priority number(s): JP19780015019 19780214

[Report a data error here](#)

Abstract of JP54107889

PURPOSE: To produce a cation exchange membrane with high resistance to chemicals, oxidation and heat, and good electrochemical properties by polymerizing a copolymer of a fluorine-contg. vinyl monomer having a cation exchange group and a fluorine-contg. polyvinyl cpd. to the surface layer part of uncross-linked fluorine-contg. cation exchange membrane. **CONSTITUTION:** As the above cation exchange membrane to be treated, a cation exchange membrane is used which is made of copolymer of CF₂=CF₂ and perfluoro (3,6-dioxa-4-methyl-7-octenesulfonyl fluoride), etc. The surface layer part of the membrane is coated with a partially polymerized material with a viscosity of 0,05- 50 P obtd. by copolymerizing a fluorine-contg. vinyl monomer having a cation exchange group, e.g. CF₂=CFO-(CF₂)₅-OCF=CF₂ with a fluorine-contg. polyvinyl cpd. The material is then thoroughly polymerized by irradiating the coated face with ultraviolet rays to form a cation exchange layer of a covalent bond type cross-linked structure on the surface layer part, thus obtaining a desired cation exchange membrane.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭54-107889

⑤Int. Cl.²
C 08 J 5/22

識別記号 ②日本分類
1 0 1 13(9) F 131

③公開 庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)8月24日
7415-4F

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

④陽イオン交換膜の製造方法

①特 願 昭53-15019

②出 願 昭53(1978)2月14日

③発明者 佐田俊勝

徳山市御影町1番1号 徳山曹
達株式会社内

同

中原昭彦
徳山市御影町1番1号 徳山曹

達株式会社内

④発明者 馬場秀治

徳山市御影町1番1号 徳山曹
達株式会社内

同

白水正樹

徳山市御影町1番1号 徳山曹
達株式会社内

⑤出願人 徳山曹達株式会社

徳山市御影町1番1号

明 篇 稿

1. 発明の名稱

陽イオン交換膜の製造方法

2. 专利請求の範囲

(1) 共有結合性の架橋構造を有しない合ふつ素
系陽イオン交換膜成るは容易に陽イオン交換膜
に変換しうる合ふつ素系高分子膜状物の少な
くとも一方の面に、陽イオン交換基成るは陽イ
オン交換基に変換できる官能基を有する合ふ
つ素系ビニル単體と合ふつ素系ポリビニル
化合物を共重合して得た0.05~5.0ボイズ
の粘度を有する部分重合物を存在せしめた後
重合を完結し、必要に応じて陽イオン交換基
を導入することを特徴とする陽イオン交換膜
の製造方法。

(2) 合ふつ素系ビニル単體がバーフルオロ系
化合物である专利請求の範囲第1項記載の方
法。

(3) 合ふつ素系ポリビニル化合物がバーフルオ

ロ系化合物である专利請求の範囲第1項記載
の方法。

(4) 陽イオン交換基がスルホン酸基、リン酸基、
カルボン酸基、バーフルオロ三級アルコール
よりなる群から選ばれた少くとも1種以上で
ある专利請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は陽イオン交換膜の製造方法に関し
耐熱性、耐酸化性、耐熱性及び電気化学的
性質の良好なる陽イオン交換膜の製造方法を
提供するものである。

イオン交換膜は今日各方面に利用され、そ
の適用範囲も広がつてゐる。特に電解-アル
カリ金属塩電解、有機電解反応、脱酸処理-
等の電化電元器用に使用する場合が非常に
増えており、今後も増える可能性は極めて大
きい。

一般に炭化水素系のイオン交換膜は優元容
器には極めて安定であるが、酸化容器には
短時間で劣化してしまう。特に近年、酸化

性等を考慮においてイオン交換膜を用いる場合が増えており、例えばアルカリ金属塩水溶液の電気分解、有機電解反応の隔膜、海水の電解処理、金属イオンの酸化処理、還元処理、更には燃料電池の隔膜等への利用が多い。また通常の透析、電気透析等においても膜内に巨大有機イオンが付着したときには膜をイオンが通過するときのイオンの抵抗が増大し且つ通過量も減少してくる。このような場合、やはり膜の性質を回復するために酸化剤による処理、加熱処理をして膜に有害な有機質を除去することが有効であり、イオン交換膜自体に耐酸化性、耐熱性があることが望ましい。

耐酸化性を有するイオン交換膜としては従来から知られているバーフルオロスルホン酸型の膜、バーフルオロリン酸型の膜、バーフルオロカルボン酸型の膜等が数多くあるが、これらはいずれも耐酸化性においては極めて優れたものであるにも拘らず、膜の性質的な

面で非柔軟性であるために限界がある。例えば膜が表している溶液の濃度によって含水量が極端に変化し、それに応じて膜性質の変化が著しい。また陽イオン性の巨大有機イオンを含んだ溶液の電気透析、陰イオン性の巨大有機イオンを含めた溶液を電気透析等の所用透析を実施する場合に巨大有機イオンが極めて容易に膜内に入り、従来の柔軟性の陽イオン交換膜に比較して電気抵抗の経時的大きな割合及び増加したときの最大値が極めて高いそして同時に電離効率の低下も著しい。

また共有結合性の架橋構造が形成されていないために、膜が使用中に伸び縮み、使用中の寸法変化が大きく、しわ等の発生を招き、電気透析の場合には溶液の流れを不均一とし、電極反応の隔膜に用いる場合にはガスの滞留等を招き好ましくない。

本発明者等は上記した欠点を有する非柔軟の含ふつ素系陽イオン交換膜の改良に關し、研究した結果、該非柔軟性の含ふつ素系陽イオン交換膜の表面部に特定の処理を施すこと

によつて耐薬品性、耐熱性、耐酸化性及び電気化学的性質の一段と優れた陽イオン交換膜が得られる方法を見出し、本発明を完成するに至つた。即ち、本発明は共有結合性の架橋構造を有しない含ふつ素系陽イオン交換膜成は容易に陽イオン交換膜に変換しうる含ふつ素系高分子膜状物の少くとも1方の面に、陽イオン交換基成は陽イオン交換基に変換できる官能基を有する含ふつ素系ビニル單量体と含ふつ素系ポリビニル化合物を共重合して得た0.05~5.0ボイズの粘度を有する部分重合体を存在せしめた後、重合を完結し、必要に応じて陽イオン交換基を導入することを特徴とする陽イオン交換膜の製造方法である。

本発明に用いられる共有結合性の架橋構造を有さない含ふつ素系陽イオン交換膜成は陽イオン交換膜に容易に変換出来る高分子膜状物としては、蘸水結合性の能力によって不溶化されている陽イオン交換膜成はその原物質を雄称する。例えば(I)一般式で $C_F X = C Y Z$

(ここでX、Yは-H、-F、-Cl、-C_nF_{2n+1}(n=1~5)、Zは-H、-F、-Cl、-O-C_nF_{2n+1}(n=1~5))で表わされる一群の含ふつ素化合物と(I)該含ふつ素化合物(I)と共重合可能であり、且つ陽イオン交換基、陽イオン交換基を容易に導入、或は陽イオン交換基に容易に変換できる官能基を有する含ふつ素化合物として、陽イオン交換基成は該官能基に對して2位の炭素にふつ素原子が少なくとも結合した化合物、好ましくはバーフルオロ系の化合物で、次に示したものうちの一種以上と共重合して膜状としたものである。

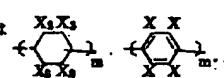
即ち、上記の化合物としては

$$C_F X = C \begin{array}{c} X' \\ | \\ C \\ | \\ A \\ | \\ B \end{array}$$

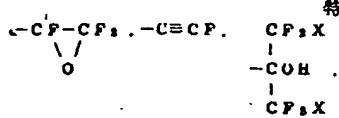
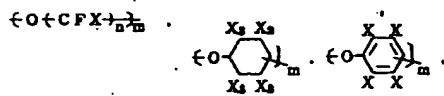
$O = N - A - B$, D

$O = C - A - B$ などがある。

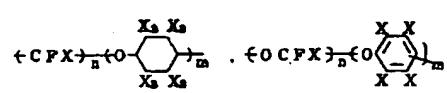
ここでDは-CF₃、-C₂F₅などのうちのいずれか一種を示す。Aは



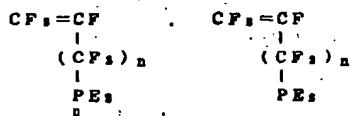
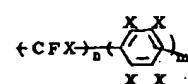
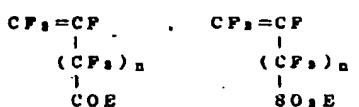
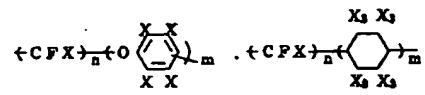
特開昭54-107889(3)



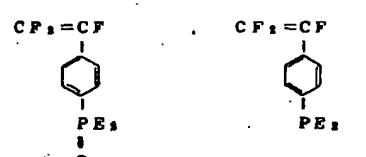
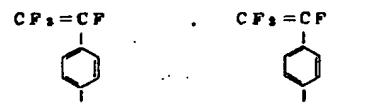
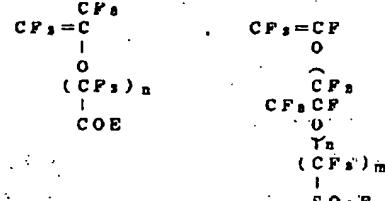
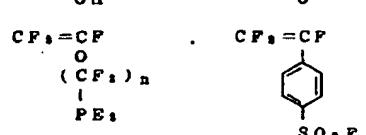
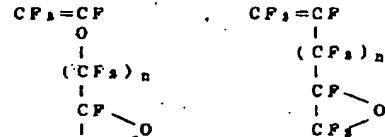
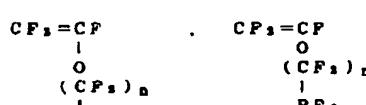
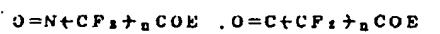
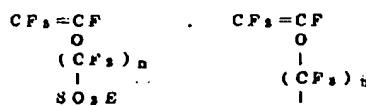
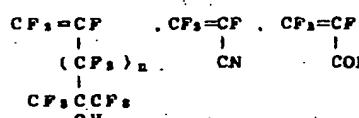
EはOM, OB₁, ヘロゲン, OH, NB₁R₂(Mは金属イオン, 有機陽イオンのうちのいずれか一種以上; R₁, R₂は水素, 金属イオン, 有機陽イオン, 炭素数1から20までの飽和, 不飽和のアルキル基, 脂環基, 芳香族基, 芳香環基)を示す。

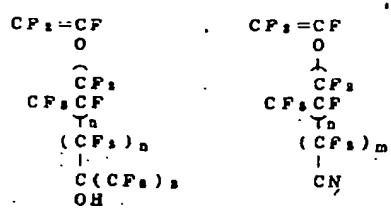


奥にこれを具体的に若干例示すると



m, n は 0 または 1 以上の正の整数, X は $P, C_2, H, -CF_3, -C_3F_3$ などのうちのいずれか一種以上, X' は $P, -CF_3, C_3F_3$ のうちのいずれか一種以上を示す. B は $-80^\circ E$, $-PE_3, -PE_3, -E, -COE, -CN, -CF = CF_3$, O





などであるが、筆にここでは例示したのみでこれに限定されるものでない。更にこれらの单量体を共聚合させる他の(3)ヘキサフルオロプロピレンオキサイド、トリフルオロニトロソメタン、ヘキサフルオロアセトン、ペーフルオロブタジエン等々の従来公知のペーフルオロ化合物が好適に用いられる。このような共有結合性の架橋構造を有さない陽イオン交換膜の代表的な例としては、テトラフルオロエナレンとペーフルオロ(3, 6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテナスルホニルフルオライド)の共聚合物から得た陽イオン交換膜がある。

このような銀の表面部に共有結合性の銀錯

こと、また合ふべきポリビニル化合物は2～50%（重量）含有していることが望ましく、その他の成分として18～45%（重量）の前記(1)、(3)の合ふべき单量体が含まれていることが望ましい。前記(2)の单量体があまりに大量に含まれていると電気抵抗は低減するが、共有結合性の架橋構造を有さないイオン交換膜と対比して本発明の膜の効果が失われてくるので望ましくない。

また炭酸構造を形成せしめる含ふつ素ボリビニル化合物はあまりに量が少ないと架橋効果が少なく、またあまりに大量に用いると膜の電気抵抗の高騰を招き工業的には極めて坂抜い悪いものとなつてしまふ。

また(1)及び(3)のうちの含ふつ葉单量体のうちから選択される一種以上は生成した複数層部層に柔軟性が賦与され、なお該複数層部の固定イオン強度を高めてより高い電気化学的性能が得られるために疎水性雰囲気を賦与するものが望ましい。

特開昭54-107889(4)

側基を有する陽イオン交換樹脂を形成するに
際して用いられる陽イオン交換基成は陽イオ
ン交換基に交換しうる官能基を有する含むつ
素ビニル単量体としては、前述例において示
されたビニル単量体が一種以上何ら制限なく
用いられる。そして共有結合性の架橋構造を
形成するために含むつ素ポリビニル化合物、
例えば $CF_3=CX'-O-A-O-CX'=CF_3$ が用い
られる。ここで X 、 X' 、 A は前に記載した通
りであるが、具体的な例としては $CF_3=CFO$
 $+CF_3 +_n OCF = CF_3$ (n は 2 ~ 24 の正の
整数) が用いられる。

その油に前記(i)及び(ii)に記載した含ふつ素单量体を一種以上共重合させて表面部で共有結合性の架橋構造を有する陽イオン交換性の層を形成してもよい。この場合の含ふつ素单量体の組成としては前記(i)の陽イオン交換基或は陽イオン交換基に変換出来る官能基を有するビニル单量体一種以上を全单量体に対して5% (重量) 以上80%以下含有している。

上記の单量体混合物を部分重合物として作る手段は特に限定的ではなく、ラジカル重合開始剤の存在下、紫外線、可視光等によつて光増感剤の存在下、不存在下に、 α 、 β 、 γ 線、X線等の電離性放射線による方法など何ら制限なく用いることができる。また重合は溶板重合、懸滴重合、乳化重合、或は懸滴法の混合物のみの重合もできる。これらの重合方法の異なる各種方法で部分重合物を得たとき、溶液重合、無溶媒重合によつて部分重合物を得たときにはその粘度が0.05ボイズ～5.0ボイズの範囲内にあることが望ましい。例えば溶液重合で得た部分重合ポリマーの結構な構造を非架橋性の陽イオン交換液或はその原液に付着せしめて、これの重合を完結するときに極めて好重合である。溶液重合の場合には結構な部分重合ポリマー溶液を懸滴状態に付着させて一部浸透させ、付着した部分重合層に気泡を生じないように溶液を飛散させて後或はさせながら重合を完結させれば、

よい。従つて、このような場合には成膜合物の仕込み量を適当に拘束して、まだ二重結合を残存させ、三次元構造を形成しない状態で、即ち溶液状態で上記粘度範囲にあることが必須である。また乳化重合・懸滴重合においても不融不溶の三次元構造が形成される前の段階で乳液夜・懸滴液から上記部分重合物のみを取り出して該凝状物に付着させておく、この場合はこの取り出した部分重合物が上記範囲の粘度を有することが望ましい。部分重合物の粘度が0.05~5.0ボイズ以外の範囲のものを用いると好ましくない。0.05ボイズ以下の粘度の部分重合物は溶媒によつて希釈されている場合にあまりにその濃度が薄く、また、ビニル化合物のみで出来ている場合にはあまりにその重合度が低いため、いずれの場合も本発明の目的とする膜状に共有結合性の架橋構造を有する層を形成することがむつかしい。

逆に5.0ボイズ以上の粘度を有する部分重

合物は該部分重合物中に残存する気泡を除去することが容易でないこと、及び本発明の最も理想的な希望である一部低重合物が非架橋性の陽イオン交換膜或はその原物質である高分子膜状物の中に残存し、且つ表面層に完全な層をなして共有結合性の架橋構造を有する層を形成するということが困難なほど部分重合物の分子量が大きくなつてしまい、表面層に上記架橋構造を有する層を形成しても、使用中に剥離してしまう現象が生じる。

このような共有結合性の含むつ葉系陽イオン交換膜層を形成する膜の厚みは特に規定的ではなく、それに使用する単量体の種類、組成等によつて異なるしたまに使用目的によつても異なるが、膜の性質として膜の電気抵抗は使用条件下において3.0Ω~1Ω以下、少なくとも2.0Ω~1Ω以下であること、及び導率は0.70以上であることが望ましく、この性能を満足するように厚みを制限すればよい。

本発明の膜では樹脂成分のみから出来た膜

を用いてもよいが、工業的に大面积の膜を用いるときには樹脂材を用いることが望ましい。樹脂材としては多孔性基材が用いられるが、多孔性基材としては重合性・耐熱性を有する陽イオン交換膜という観点からすると、同様に耐酸性、耐熱性を有するもので出来たもののが必要であり、ポリテトラフルオロエチレンの繊維のようにエマルジョン射糸されるもの、ポリテトラフルオロエチレンとエチレンの共重合物のように熔融成形可能な高分子物で出来た繊維、或は含むつ葉系ポリマーで出来た紫外線過濾膜のような繊多孔膜、炭素繊維で出来た布等、平織布、メリヤス織等の織物等で目的に応じて各種目の大きさの通つたものが用いられる。好ましくはポリテトラフルオロエチレン繊の長繊維による平織布で糸の大きさとしては5.0デニール~6.0デニールのもので織つたもので膜の電気抵抗の増大に影響が出来るだけ少ないものが望ましい。この多孔性基材は非架橋性の陽イオン交換膜或は

その原物質である高分子膜状物の方に存在してもよく、或は、共有結合性の架橋構造を有する陽イオン交換膜部分に偏在してもよく、或はその中间にあつてもよい。勿論、多孔性基材とイオン交換樹脂成分との接着性を向上するために多孔性基材にエフチング、部分重合物と親和性の良い化合物をグラフト重合処理等施した場合に特に好結果がもたらされるものである。

部分重合物を非架橋性の陽イオン交換膜或はその原物質である高分子膜状物に付着させる方法は、両面に存在させたいときは部分重合物中に浸漬すればよく、片方の表面のみに付着させる方法は油布、噴霧等適宜実施することが出来る。付着させた部分重合物は重合を完結し不融不溶の三次元構造を有するものとしなければならないが、この場合の重合を完結する方法も従来公知の方法が何ら制限なく用いられ、紫外線、可視光等を用いて光増感剤の存在下、不存在下に光重合させる方法、

α 、 β 、 γ 線、X線等の電離性放射線を用いる方法、ラジカル開始剤を更に汲み込ませて行なう方法、加熱によつて行なう方法等各種の方法を採用できる。このようにして得られた表面層に不融不溶の三次元構造を有する非架橋性の陽イオン交換膜成はその原資質である高分子膜状物は、そのまま成は陽イオン交換基への変換(陽イオン交換膜の導入を含む)の処理を施して陽イオン交換膜として利用することができる。この場合の処理方法としては従来公知の方法が何ら制限なく用いられる。例えば酸ハライドの場合にはアルカリ金属水酸化物による加水分解処理、酸エスアル、ニトリル等は成はアルカリによる加水分解処理、その他エポキシ、ベンダント二重結合、三重結合等それぞれそれに応じた従来公知の陽イオン交換基への変換処理をすればよい。しかし、これらの反応を実施する場合、特に留意すべきことはぶつぶつ系化合物の低い表面エネルギーであり、膜ヘライド基の加水分解

を司せソーダ水溶液で実施したとき極めて反応時間は近くかかるのに有機溶媒を用いたとき、例えはメタノール、エタノール等のアルコール類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の溶媒を水と混合して用いたときは極めて反応時間が短く極めて効率よく加水分解処理を実施することができる。以上本発明の方法について説明述べたが、本発明の膜の表面層に更に我々が光に発明した陰イオン性の交換基を有する膜をアミド結合等によつて形成する方法、中性の膜を形成する方法、カルボン酸基を有する膜を形成する方法等を適用して更に一層イオン交換膜の性能を高めることも出来る。

以上の他に陽イオン交換基としては水溶液、水-有機溶媒混合液において負の電荷となりうるものなら何ら制限なく存在していても差しつかえない。例えは硝酸エスアル基、フェノール性水酸基、リン酸エスアル基、金属ヤレート化合物で負の電荷となりうるもの等々

を部分重合物を作る際に、部分重合物を作つたあと、更には三次元網状構造を形成したあと適宜導入して差しつかえない。

本発明の方法で得られた含ぶつぶつ系陽イオン交換膜は従来公知の膜を用いる系に何ら制限なく用いられ、特に耐酸化性が要求される系において極めて有用である。電極反応の隔膜、膜、塩基の電気分解、アルカリ金属塩の電気分解、メタキ酸液、その他重金属性イオンを含んだ酸性溶液の電気分解の際の隔膜、燃料電池その他の高濃度は常温の電池の隔膜、電気透析の際のイオン交換膜、その他荷電を有する膜を高溫で酸化還元液において用いるときには殆んど半永久的に使用することが出来るものである。

次に、本発明の膜を用いるときの装置は従来公知のものが何ら制限なく用いられ、多層電気透析の場合の導電型電解槽、水槽型電解槽、電解反応においては導電型電解槽、フインガーベル電解槽、複数型電解槽、单極型電解槽、

その油膜外電極、燃料電池等従来公知のものが何ら制限なく用いられる。

以下の実験例において本発明の内容を具体的に説明するが、本発明は以下の実験例によつて何ら拘束されるものではない。

以下の実験例中、膜の電気抵抗は8.0Ωで1000サイクル交流によつて測定し、溶液は特に所わらない限り3.5N NaClと6.0N NaOHの間で測定した。交換容量は0.2N NaOHの所定量の中には膜の膜を3時間浸漬してイオン交換反応によつて失われたOHの量を0.1N HClによつて逆滴定して求めた。膜の厚みはマイクロメーターによつて求めた。電解実験は有効通電面積が1.5cm²の二重型の電解槽を用いて陽極にはチタンの金網の上に二酸化ルテニウムと二酸化チタンをコーティングした不溶性触媒を用い、陰極には軟鉄の金網を用いて通常30A/cm²で電解し、槽液には特に所わらない限り濃度食塩水を供

給し、分解率は大抵30%で最高し、電解槽内の温度は80~90°Cに保つた。なお使用した塩水の中のCa²⁺とMg²⁺の和は1 ppm以下であつた。

実験例 1

ペーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクタエンスルホニルフルオライド)とアトラフルオロエチレンの共重合物で加水分解したときの交換容量が0.91ミリ当量/グラム乾燥膜(日塗)に相当する2ミルの厚みのシートの上に更に同じ2ミルのシートを重ね、その間に400デニールのアトラフルオロエチレン製の糸をタテ・ヨコともインチあたり50本づつ織つた平織布をはさんで織りして一枚としたものを非架橋性の高分子膜状物として用いた。

他方、ペーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクタエンスルホニルフルオライド)を主成分とするペーフルオロアルキルビニルエーテルスルホニルフルオライド60

部とペーフルオロメチルペーフルオロビニルエーテル20部、ペーフルオロベンタメチレンサービス(ペーフルオロビニルエーテル)20部を100部のペーフルオロジメチルジクロブタン中に溶解したものをステンレス製のオートクレーブ中に入れて、-80°Cに冷却して、充分に温湯置換。脱気したのちに、-40°Cまで温度を上げて全单量体に対して3モル%のN₂P₃開始剤を導入し、75°Cに2時間保つたところ粘稠なポリマーの部分重合体の溶液が得られた。これを赤外分析したところ1840cm⁻¹のところにエーテル結合についたペーフルオロ二重結合が見られた。これの粘度を測定したところ2.4ボイズであつた。

この粘稠なモノマー及び部分重合物溶液を上記高分子膜状物の片方の表面部に均一に薄く塗布したのちに塗布面に水銀蒸気紫外ランプ(東芝製BHL-100UV)を均一に照射した。約150時間照射したところ粘性のあつた部分重合物は完全に重合し、一方の表面にの

み三次元の架橋構造を有する高分子膜状物を得た。これを水600cc、ジメチルスルホキシド400ccに苛性ソーダ120部を溶解したものの中に90°Cで浸漬して、高分子膜状物のスルホニルフルオライド基を加水分解してスルホン酸ソーダに変換した。これの交換容量は0.89ミリ当量/グラム乾燥膜(日塗)であつた。また加水分解処理する前の高分子膜状物について重吸着量を測定したところ5.8%であつた。他方、この部分重合物のみをガラス板の上に施して紫外ランプで照射したところ同様に高分子膜状物が得られ、これを加水分解した陽イオン交換膜の交換容量は1.33ミリ当量/グラム乾燥膜(日塗)で含水量は15%(乾燥膜日塗)であつた。

この膜を用いて飽和食塩水の電気分解を実施した。なお架橋構造を有する膜面を陰極面に向けて電解した。125N NaOHを販得して電流効率97%であり、NaOH中のNaClの量は12ppmにすぎなかつた。次いで、この

膜を取り出し純水中に浸漬して約1ヶ月間曝露して沸とう処理して再び同じ電解に供したが全く性質の変化は認められなかつた。また電解電圧は3.90Vでこれも沸とう処理前後変化がなかつた。

他方、上記ペーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクタエンスルホニルフルオライド)とアトラフルオロエチレンからなる高分子膜状物を加水分解処理した膜について同様に飽和食塩水を電解したところ、60N NaOHを販得して電流効率は55%、電解電圧は3.75Vであつた。更に125N NaOHを販得したところ電流効率は43%となり電解電圧は4.75Vとなつた。そこで特開昭49-1497Kで示されている方法に準じて陰極室に純水を供給しないで陽極室のNaCl濃度を20Nに調整して電解したところ116N NaOHを販得して電流効率77%で電解電圧4.29Vであつた。

また別に、ここで用いた二種の膜を用いて

C_{12} の直鎖状炭化水素基が主成分であるアルキルビリジニウムクロライドを他の有機物と共に約 1000 ppm 含み且つ約 0.5N $NaCl$ 、0.1N $CaCl_2$ を含む溶液を電解液化分離によつて処理するため、有機物を含有する膜を陽極板とし、陰極板として 0.5N HCl を入れて、陰極にはチタン板を白金メッシュに包みたものを、陰極としては軟鐵板を用いて電流密度 5 A / dm^2 で電解した。なお電解槽底を有する底面を陽極に向けて実験した。

本発明の膜を用いたところ電解電圧は電解当初は 4.62 V であり、1 時間後は 4.70 V となつていて。ところが比較のために引用した非架橋性膜は電解当初は 4.70 V であつたが 5 分後は 7.50 V となり、30 分後には 3.55 V となつて、実質上電解を継続することは出来なかつた。アルキルビリジニウムイオンは陽イオン交換膜に含めて選択性が良いが本発明の膜では底面構造のため底面部分に付着するのみであるが、比較のために用いた

液体窒素で充分に脱氷したのちに 70°C に昇温し 2 時間保つた。放冷後、得られた粘稠な部分重合物の溶液の粘度は 0.15 ボイズであつた。またこの重合物の赤外分析をしたところ 1840 cm^{-1} にパーカルオロ二重結合の吸収が認められた。この中に偏配非架橋性の陽イオン交換膜を浸漬して両面に付着させた。次いで両面をテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロブロビレンの共重合物からなるシートにはさみ、両面からプレス板ではさみ、これを真空中に放置して 130°C で 24 時間加熱したところ、膜に付着していた粘性のある低重合物は重合を完結し、表面部に三次元網状構造を形成した。

これを実験例 1 と同じジメチルスルホキシド・水・苛性ソーダからなる混合溶液の加水分解浴に 90°C で 18 時間浸漬した。交換容量は 0.93 ミリ当量 / グラム乾燥膜 (H 型) であり含水量は 1.5% であつた。この膜の電気抵抗は 3.15 Ω - 1 であった。また重合を

特開昭54-107889 (1982.6.15.)
膜は無架橋性のため、膜の細孔内に含めて容易に入り込み異常な電気抵抗の高値を招いたものと思われる。

実験例 2

実験例 1 で用いたと同じパーカルオロ (3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテナスルホニルフルオライド) とテトラフルオロエチレンの共重合物で捕獲材の入っていない厚さ 4 ミルのシートを実験例 1 と同様に加水分解処理してスルホン酸ソーダとし、更にこれを過酸化水素で脱氷して完全に脱氷にし、成形乾燥したものを非架橋性の膜として用いた (交換容量 0.91 ミリ当量 / グラム乾燥膜 (H 型))。他方、 $CF_3=CF$

$O(CF_3)_2COF$ 70 部と $CF_3=CFO(CF_3)_2OCF=CF_3$ 15 部とパーカルオロ (3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテナスルホニルフルオライド) 15 部、トリクロロトリフルオロエタン 150 部に 1 部のアソビスブチロニトリルを仕込み

完結した段階で膜の重量増加は 1.05% であつた。

この膜を用いて飽和食塩水の電気分離を実験したところ、13.5N $NaOH$ を取扱して電流効率は 93% で、電解電圧は 3.89 V であつた。

実験例 3

テトラフルオロエチレンとパーカルオロ (3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテナスルホニルフルオライド) を主成分とするパーカルオロアルキルビニルエーテルスルホニルフルオライドの共重合物で厚みが 2 ミルのもの二枚の間にテトラフルオロエチレン製の平織布 (70 デニールの糸をタテ、ヨコともに 70 本 / 100h 打ち込んだもの) をはさんで加熱融着して一枚の高分子膜状物とした。他方、ステンレス製のオートクレーブ中にパーカルオロプロピルパーカルオロビニルエーテル 20 部とパーカルオロベンタメチレンビス (パーカルオロビニルエーテル) 20 部

を入れ、これに3モル%のNaP₂を開始剤として加えた。これを70℃で8時間加熱したところ粘稠な油状の低重合物が得られた。これの赤外分析をしたところペニフルオロ二重結合に相当する1840cm⁻¹に吸収があつた。これに40部のCP₃=CF₂を加O(CF₃)₂COF

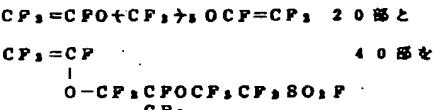
の交換容量は0.86ミリ当量/グラム乾燥膜(日生)であつた。また含水量は13.5%で膜の電気伝導は2.911-mΩであつた。

実験例 4



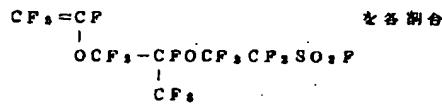
えて混合して粘稠なモノマーのポリマー溶液を製造した。これの粘度は1.2ボイズであつた。これに更にα,α'-アゾイソブチロニトリル0.7部を加えて均一に混合した後、これを上記高分子膜状物の一方の面にラシで塗布し、両面を四沸化エチレンと六沸化プロピレンの共重合体のシートでおおい、両面から強く押えてオートクレーブ中に入れ、室温圧で1.0kg/m²の圧力をかけて120℃に24時間放置した。放冷後膜をとり出して実験例1と同様にジメチルスルホキシド、水、NaOH中で加水分解処理して架橋したカルボン酸基の層を有する陽イオン交換膜とした。この膜

とテトラフルオロエチレンからなる共重合物で厚みが0.15mmのものを非架橋性の陽イオン交換膜の原物質として用いた。これを加水分解したときの交換容量は1.52ミリ当量/グラム乾燥膜(日生)であつた。他方、



混合してステンレス製オートクレーブ中に入れて、凍結、減圧脱氷を数回くり返して後、50℃に保つてCo⁶⁰の放射線源から5000rad/hrの線量率で40Mradア線を照射し

たあと、オートクレーブを開放して見ると極めて粘稠な部分重合物が生成していた。このときこれの粘度を測定してみると5.5ボイズであつた。そこでこれを6つに分けてとり

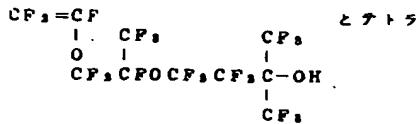


に加えてホモゲナイザーで攪拌し粘度を調整し各粘度の部分重合物の単量体懸濁物を得た。これに前記高分子膜状物を浸漬し、引き上げ放置して成る程度膜状物に浸透させたのちにそれを石英板でおおい、水銀器外ランプから紫外線を照射して重合させた。この膜は次いで加水分解処理して実験例1と同様に飽和食塩水の電気分解を実施した。結果は第1表に示した通りであつた。

表 1

濃度 (モル)	膜の吸光度 (1cm-1)	陰極室の NaOH濃度 (N)	陽極室の NaOH濃度 (%)	電極電圧 (V)	
				NaOH取扱 の電気効率 (%)	NaOH取扱 の電気効率 (%)
1	0.02	2.8	7.6	9.3	4.62
2	0.08	2.8	7.5	9.2	4.12
3	1.8	3.3	7.5	9.5	3.95
4	2.0	7.6	7.5	9.5	3.90
5	5.5	2.4	7.5	9.5	4.88

実験例 5



フルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの三元共重合体で、アルカリ性界面活性剤のイオン交換容量が 1.85 ミリ当量/グラム乾燥膜の 0.15 ミリ当量を有する陽イオン交換膜を共有結合性の架橋構造を有さない陽イオン交換膜として用いた。

他方、 $\text{CF}_3=\text{CF} \leftarrow \text{CF}_3 + \text{OCF}=\text{CF}_3$ 20
 部、 $\text{CF}_3=\text{CF}_3$ 20
 |
 $\text{OCF}=\text{CF}_3 \text{CFO} \text{CF}_3 \text{CF}_3 \text{C-OH}$
 CF_3

部を混合して、トリクロロトリフルオロエタン 5.0 部に 1 部のアソビスイソブチロニトリルをオートクレーブ中で混合溶解して後、被体窒素で冷却し、充分に脱気したのちに、75°C に昇温し 3 時間放置した。放冷後、得られ

特開昭54-107889/10)

た粘稠な部分重合物の溶液の粘度は 1.2 ポイズであった。また、このものの赤外吸収スペクトルでは 1840 cm^{-1} にバーフルオロ二重結合の吸収があつた。この中に対配陽イオン交換膜を浸漬し、裏面に付着させ、一部裏面に浸み込ませたのちに、両面をアルミニウム箔ではさみ、120°C で 24 時間加熱した。裏面上に付着し、一部含浸した部分重合物は完全に重合した。この部分重合物を裏面上で付着重合させたものについて重合前の膜の重量変化を測定したところ 1.5% であった。

この膜を 1.0% 対性ソーダメタノール溶液中に 60°C で 24 時間浸漬したのち、0.1 N NaOH 中で 2 時間煮沸処理して後、実験例 1 と同様にして飽和食塩水の電気分解を実施した。電解結果を第 2 表に示す。

第 2 表

	NaOH 濃度 (N)	電流効率 (%)	電解電圧 (V)	NaOH 中の NaCl (48% NaOH 溶液) (ppm)
非架橋性の膜	1.4.2	9.2	4.5	18
本発明の膜	1.4.5	9.2	3.8	9

実験例 6

テトラフルオロエチレンとバーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メタル-7-オクタノスルホニルフルオライド)の共重合物で、加水分解したときの交換容量が 0.91 ミリ当量/グラム乾燥膜 (H 型) のもので厚みが 6 ミルに相当する実験例 1 と同様のポリテトラフルオロエチレンの精錬材の入ったスルホニルフルオライド型の高分子膜状物をジメチルスルホキシド、水、水酸化カリウムからなる加水分解浴に浸漬してスルホニル酸カリウムに交換したものを、20% 酢酸中に浸漬してスルホニ酸に交換後減圧、加熱乾燥した。

他方別に、 $\text{CF}_3=\text{CF} \leftarrow \text{CF}_3 + \text{OCF}=\text{CF}_3$ 1.0 部と $\text{CF}_3=\text{CF} \leftarrow \text{CF}_3 \text{CFO}=\text{CF}_3$ 1.00 部 KNaF_3 を 5 モル% 混合してオートクレーブ中で 85°C に 200 時間加熱した。得られた粘稠な重合物の粘度は 2.5 ポイズであった。この粘稠な低重合物を上記乾燥したスルホニ酸型の膜の上に薄く塗布したのちに両面を石英板ではさみ厚さを均一にして、130°C に保つて水銀紫外線ランプから均一に紫外線を 200 時間照射した。この膜の重量増加は 1.85% であった。さて、この膜をオートクレーブ中に投入してオキシ塩化リン 3.0.0 部、ベンゾイルペーパーオキサイド 5 部からなる浴の中に入れ (オートクレーブ中) 95°C で 100 時間反応させたあと取り出し、水洗後、10% の NaOH のエチルアルコール溶液中に 70°C で 24 時間浸漬して塩基性を導入して更にこれを 60%、60°C の濃硝酸中に 16 時間浸漬して塩基性をリノ酸基に交換した。この表面部にリノ酸基をイオン交換基と

する共有結合性の架橋構造を有する層膜を有する陽イオン交換膜のリン酸基を有する面を陰極に向けて過酸化水素水を過電圧として実験例1と同様に電気分解を実施した。なお、比較のために架橋構造の層膜を形成していない膜についても電気分解を実施した。結果は図3の通りであつた。

図 3 表

	NaOH 濃度 (N)	電流効率 (%)	電槽電圧 (V)	NaOH中の NaCl濃度 (ppm)
非架橋性の膜	11.5	4.5	4.82	58
リン酸基を有する架橋性の膜のある膜	12.5	9.2	3.92	12

特許出願人

鶴山電機株式会社